

51

Int. Cl.:

C 08 f, 47/02

28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b 4, 47/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 214 410

Aktenzeichen: P 22 14 410.1

Anmeldetag: 24. März 1972

Offenlegungstag: 4. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Vinylacetat/Äthylen-Polymerdispersionspulvers

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Matschke, Klaus, Dr., 6055 Hausen; Rauterkus, Karl-Josef, Dr.; Seip, Detlev, Dr., 6233 Kelkheim; Zimmermann, Wolfgang, Dr., 6230 Frankfurt

DT 2 214 410

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
vormals Meister Lucius & Brüning

2214410

Aktenzeichen:

-- HOE 72/F 094

Datum: 23. 3. 1972

-- Dr.MN/Ba

Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Vinyl-
acetat/Äthylen-Polymerdispersionspulvers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gut redispergierbaren Vinylacetat/Äthylen-Polymerdispersionspulvers und die Verwendung desselben als Bindemittel in Kunststoffputzen.

Redispergierbare Pulver aus Vinylacetat/Äthylen-Copolymeren sind an sich bekannt. An solche Dispersionspulver werden folgende Anforderungen gestellt: sie sollen gut rieselfähig sein und eine hohe Lagerstabilität und gute Redispergierbarkeit besitzen. Die mit Wasser aus den Dispersionspulvern erhaltenen Redispersionen sollen eine minimale Filmbildungstemperatur von etwa 0° C aufweisen und etwa die gleiche mittlere Teilchengröße besitzen wie die Ausgangsdispersionen. Die Redispersionen sollen auch über einen längeren Zeitraum stabil sein, d. h. sie sollen keine Neigung zum Absetzen aufweisen. Weiterhin sollen die Dispersionspulver sich als Bindemittel für Kunststoffputze eignen. Die Kunststoffputze sollen rißfrei und wasserbeständig sein.

309840/1046

./.

Diese Anforderungen werden von den bekannten Vinylacetat/Äthylen-Dispersionspulvern, die aus Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersionen durch Zerstäubungstrocknung unter Zusatz von Antibackmitteln hergestellt werden, nur zum Teil erfüllt. So sind insbesondere die mit diesen Pulvern hergestellten Kunststoffputze nicht rißfrei und haben keine gute Wasserbeständigkeit. Diese beiden Eigenschaften sind aber die wesentlichen an einen Kunststoffputz zu stellenden anwendungstechnischen Forderungen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen, gut redispersierbaren Dispersionspulvers, das im wesentlichen aus Vinylacetat-Äthylen-Copolymeren besteht, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine durch Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Äthylendrucken von unter 100 Atmosphären, 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, ionischer Emulgatoren, 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, mindestens eines Polyvinylalkohols mit einem Verseifungsgrad von 80 bis 92 Mol.-% und einer Viskosität der 4prozentigen wäßrigen Lösung bei 20° C von 3 bis 35 cP, und eines radikalischen Initiators hergestellte Dispersion sprühgetrocknet wird, wobei gleichzeitig Aluminiumsilikat, Kieselsäure oder Calciumcarbonat mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 0,5 μ als Antibackmittel in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, im Sprühturm trocken zerstäubt werden.

./.

309840/1046

Die wäßrigen Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen weisen einen Äthylengehalt von etwa 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat auf. Werden neben Vinylacetat und Äthylen weitere Monomere verwendet, so weist das Polymere vorteilhaft einen Vinylacetatgehalt von über 45 Gew.-% auf. Als weitere Monomere kommen in Frage olefinisch ungesättigte Monomere, z. B. Vinylester geradkettiger oder verzweigter Carbonsäuren mit 3 - 18 C-Atomen, Acryl-, Methacryl-, Malein- oder Fumarsäure-ester von aliphatischen Alkoholen mit 1 - 18 C-Atomen, Vinylchlorid, ferner Isobutylen oder höhere α -Olefine mit 4 bis 12 C-Atomen. Außer der Kombination Vinylacetat und Äthylen sind geeignete Monomerkombinationen z. B. Vinylacetat/Vinylpivalat/Äthylen, Vinylacetat/2-Äthylhexansäurevinylester/Äthylen, Vinylacetat/Methylmethacrylat/Äthylen und Vinylacetat/Vinylchlorid/Äthylen. Vorteilhaft sind Monomerkombinationen mit einer minimalen Filmbildungstemperatur der entsprechenden Dispersionen von etwa 0° C. Außer den erwähnten Monomeren können auch andere stabilisierend wirkenden Monomere, wie beispielsweise vinylsulfonsaures Natrium, carboxylgruppenhaltige Monomere, wie Acryl-, Methacryl-, Croton- oder Itaconsäure oder Monoester der Maleinsäure, deren Alkoholkomponente 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten kann, in einer Konzentration bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymere, eingesetzt werden. Zusätzlich können als vernetzend wirkende Komponenten Monomere mit zwei oder mehreren ungesättigten Doppelbindungen wie Diallylmalainat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Tetraallyloxyäthan oder Adipinsäuredivinylester zur Anwendung kommen.

Die wäßrigen Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen können nach verschiedenen Verfahren bei Drucken bis etwa 100 Atmosphären, bevorzugt 10 bis 60 Atmosphären, hergestellt werden. Beispielsweise kann nach einem batch-Verfahren vorgegangen werden, bei dem vor Polymerisationsbeginn das gesamte Monomere in der wäßrigen Flotte emulgiert wird. Bevorzugt wird jedoch ein Monomerzulaufverfahren angewendet, bei dem in Anwesenheit eines bestimmten Äthylen Druckes Vinylacetat oder Gemische aus

2214410

Vinylacetat und anderen olefinisch ungesättigten Monomeren zu einer wäßrigen Flotte zudosiert werden. Der Äthylen-Druck kann während der gesamten Zudosierzeit konstant gehalten werden, es kann jedoch auch bei steigendem oder fallendem Druck gearbeitet werden. Als Schutzkolloide für die Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen werden ein oder mehrere Polyvinylalkohole mit einem Verseifungsgrad von 80 bis 92 Mol.-%, bevorzugt 86 bis 89 Mol.-% und einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von 3 bis 35 cP verwendet. Die Viskosität der 4 proz. Lösung beträgt vorzugsweise 7 bis 20 cP. Die Menge an Polyvinylalkohol bezogen auf das Polymere beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionspulver ist es von Vorteil, wenn 50 bis 90 % des eingesetzten Schutzkolloids zu Beginn der Dispersionsherstellung in der wäßrigen Polymerisationsflotte enthalten ist und 10 bis 50 % in Form einer wäßrigen Lösung der fertigen Dispersion zugefügt wird.

Neben den als Schutzkolloid verwendeten Polyvinylalkoholen können bis zu 1 %, bezogen auf das Polymere, ionische Emulgatoren mitverwendet werden. Bevorzugt kommen Emulgatoren vom Typ Alkylsulfat mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen zur Anwendung.

Der pH-Wert der Dispersionsflotte wird auf einen Bereich von 4 bis 7,5 eingestellt. Ein geeigneter Puffer, wie beispielsweise Natriumacetat, Natriumbicarbonat oder Natriumphosphat kann zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes der Dispersionsflotte zugesetzt werden.

Die Polymerisationstemperatur beträgt 20 bis 100° C, bevorzugt werden Temperaturen zwischen 50 und 70° C angewendet.

Als Polymerisationsinitiatoren werden radikalische Initiatoren verwendet. So können die üblichen wasserlöslichen Perverbindungen, wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxyd oder Perborate, oder monomerlösliche

309840/1046

./.

2214410

Verbindungen, wie beispielsweise t-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid für sich alleine oder auch in Form von Redoxsystemen eingesetzt werden. Dabei können die einzelnen Komponenten entweder vor der Polymerisation der Dispersionsflotte zugegeben werden, sie können aber auch gleichzeitig mit den Monomeren oder getrennt davon während der gesamten Polymerisation zugesetzt werden.

Der Feststoffgehalt der so hergestellten Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen beträgt etwa 30 bis 60 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von etwa 40 bis 60 Gew.-% hergestellt. Nach beendeter Polymerisation wird ein für die Sprühtrocknung zweckmäßiger Feststoffgehalt von etwa 30 bis 45 Gew.-% durch Zugabe von Wasser oder einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung eingestellt.

Die wäßrigen Vinylacetat-Äthylen-Dispersionen werden durch Sprühtrocknung in Dispersionspulver übergeführt. Beim Einsatz von Dispersionen mit einer minimalen Filmbildetemperatur von etwa 0° C erweist es sich als notwendig, bei der Sprühtrocknung feinteilige anorganische Zuschlagstoffe als Antibackmittel mit einzusetzen. Ohne Verwendung dieser Zuschlagstoffe haben die Dispersionspulver keine ausreichende Lagerstabilität. Geeignete anorganische Zuschlagstoffe sind Kieselsäure, Calciumcarbonate oder Aluminiumsilikate mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 0,5 μ . Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionspulver haben sich als Antibackmittel besonders Kieselsäure und Aluminiumsilikate bewährt. Besonders gut lagerstabile Dispersionspulver werden erhalten, wenn die Antibackmittel im Dispersionspulver in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, enthalten sind. Je feinteiliger die Antibackmittel sind, umso geringer ist die zur Stabilisierung notwendige Menge.

309840/1046

./.

Das Antibackmittel wird gleichzeitig mit, aber getrennt von der wäßrigen Dispersion in trockener Form in den Sprühturm dosiert. Dabei tritt nahezu kein Belag an der Wand des Trockners auf.

Die erfindungsgemäßen Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersionspulver sind gut rieselfähig, die Lagerstabilität der Pulver ist auch bei erhöhter Temperatur gut. Mit Wasser lassen sich die Dispersionspulver innerhalb weniger Sekunden zu sämigen, viskositäts- und lagerstabilen Redispersionen anrühren. Die Teilchengröße der Latexpartikel der Redispersionen entspricht im wesentlichen der Teilchengröße der Latexpartikel der Ausgangsdispersionen. Die Dispersionspulver haben eine ebenso gute Alkalistabilität wie die Ausgangsdispersionen.

Die erfindungsgemäßen Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersionspulver eignen sich hervorragend für die Herstellung von Leimen, Klebstoffen und Anstrichmitteln. Eine bevorzugte und besonders geeignete Verwendung ist der Einsatz als Bindemittel in Kunststoffputzen. Derartige Putze werden durch intensives Ver-rühren von verschiedenen gekörnten mineralischen Zuschlagstoffen mit den erfindungsgemäßen Vinylacetat/Äthylen-Polymerpulvern und anschließender Zugabe von Wasser hergestellt. Die mit diesen Pulvern hergestellten Kunststoffputze sind überraschenderweise rißfrei und sehr gut wasserbeständig.

Beispiel I

1. Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion

In ein 30 l-Druckreaktionsgefäß mit Temperaturreg-einrichtung und Rührwerk wird die auf einen pH-Wert von 5.0 eingestellte Lösung aus 7 g Natriumlaurylsulfat, 500 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 18 cP und einem Ver-seifungsgrad von ca. 88 Mol.-%, 319 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 8 cP und einem Ver-seifungsgrad von ca. 88 Mol.-%,

309840/1046

./.

2214410

15,3 g wasserfreiem Natriumacetat, 12,5 g Natriumdisulfit und 7700 g Wasser gebracht. Der Reaktor wird mit Stickstoff und Äthylen gespült, um weitgehend allen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wird das Rührwerk auf 150 U/Min. eingestellt, dem Ansatz 760 g Vinylacetat zugegeben, der Kesselinhalt auf 40° C erwärmt, bei 40° C eine Lösung von 6 g Ammoniumpersulfat in 250 g Wasser zugesetzt und der Kesselinhalt weiter auf 60° C erwärmt. Während des Aufheizvorganges wird Äthylen bis zu einem Druck von 20 Atmosphären zugegeben. Beim Erreichen der Innentemperatur von 60° C wird mit der achtstündigen Dosierung von 6880 g Vinylacetat und der Lösung von 14 g Ammoniumpersulfat in 600 g Wasser bei einer Innentemperatur von 60° C und einem Äthylendruck von 20 Atmosphären begonnen. Nach beendeter Zudosierung wird der Ansatz mit einer Lösung von 4 g Ammoniumpersulfat in 150 g Wasser versetzt und 1.5 Std. bei einer Innentemperatur von 80° C nachgeheizt. Anschließend wird die Äthylenzufuhr abgestellt und die Dispersion auf Zimmertemperatur abgekühlt. Danach wird der Dispersion eine Lösung von 135 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 18 cP und einem Verseifungsgrad von ca. 88 Mol.-%, und 86 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 8 cP und einem Verseifungsgrad von ca. 88 Mol.-%, in 1250 g Wasser zugesetzt. Anschließend wird die 50 proz. Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion abgelassen, die nachstehend aufgeführte Eigenschaften aufweist:

| | |
|---|---------------|
| Äthylengehalt im Copolymeren: | ca. 15 Gew.-% |
| Restmonomerengehalt: | < 0.5 Gew.-% |
| Viskosität (Epprecht-Rheometer DIII): | 90 Ps |
| Durchschnittliche Teilchengröße der Latexpartikel: | 0.8 μ |
| Minimale Filmbildungstemperatur: | ca. 0° C |
| Schmelzindex J ^{1200C} (Dispersionsfilm): | 0.1 |
| 21.6 | |

309840/1046

./.

2. Herstellung des Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulvers

Die nach Beispiel I, 1. hergestellte Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion wurde vor der Zerstäubungstrocknung mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Als Trocknungsanlage wurde ein Zerstäubungsturm verwendet, dessen zylindrischer Teil einen Durchmesser von 1.6 m und eine Länge von 4 m und dessen konischer Teil eine Länge von 2 m aufwies. Die Dispersion wurde mit einer Exzentrerschneckenpumpe einer Zweistoffzerstäubungsdüse mit einer Produktbohrung von 2.5 mm \varnothing zugeführt. Die Trocknung wurde im Gleichstrom durchgeführt, als Trocknungsgas diente Stickstoff, das in einer Menge von 750 m³/h durchgesetzt wurde. Die Temperatur des Trocknungsgases betrug am Turmeingang 90 bis 91° C und im Zyklonabscheider 58 bis 62° C. Der Durchsatz der Zerstäubungsluft für die Produktdüse betrug 20 kg/h, der Druck vor der Düse war 5 atü, die Temperatur betrug 23° C. Über eine zweite Zweistoffdüse, die sich in Wandnähe nur wenig unterhalb der Produktdüse befand, wurden Antibackmittel trocken zerstäubt.

Die in Beispiel I, 1. hergestellte Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion ließ sich auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen einwandfrei zerstäuben. Der Produktaustrag über Turmkonus, Zyklonabscheider und Sammelgefäße geschah von selbst, es mußte an diesen Apparateteilen nicht geklopft werden. Die Turmwandung ist nach Durchführung der Sprühtrocknung von über einer Woche nur geringfügig mit angefliegenem Trockenprodukt belegt. Dieser Belag ist leicht abblasbar und besitzt die gleichen Eigenschaften wie das in den Sammelgefäßen gewonnene rieselfähige Pulver. Es wurden unter Verwendung verschiedener Antibackmittel in unterschiedlichen Mengen verschiedene gut rieselfähige Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulver hergestellt. Die Eigenschaften von 2 Pulvern sollen nachstehend wiedergegeben werden.

309840/1046

./.

- a) Als Antibackmittel wurde eine synthetische Kieselsäure mit einem SiO_2 -Gehalt von 93 %, einer Oberfläche nach BET von $230 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße von ca. $0,018 \mu$ in einer Menge von 6 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, verwendet. Das Pulver ist sehr gut rieselfähig und hat eine ausgezeichnete Lagerstabilität. Nach einer 24-stündigen Lagerung bei 50°C und einer Belastung von 200 g/cm^2 ist das Pulver gut auflockerbar. Das Schüttgewicht beträgt 40 g/l , das Rüttelvolumen 83 %, das Stampfgewicht 49 g/l . Mit Wasser läßt sich das Pulver innerhalb weniger Minuten zu einer 50 prozentigen Redisperсион anrühren. Die Viskosität der Redisperсион beträgt 160 Ps (Epprecht-Rheometer D/II), die minimale Filmbildungstemperatur ca. 0°C , die Teilchengröße der Latexpartikel etwa 1μ . Die Redisperсион ist gut lagerbeständig. Unter Verwendung verschiedener Rezepturen (siehe Tabelle) zur Herstellung von Kunststoffputzen wurden derartige Putze hergestellt und auf Asbestzementplatten im Keilauftrag von 1 bis 10 mm Stärke aufgetragen. Die Herstellung der Putze erfolgte durch intensives Vermischen der verschiedengekörnten mineralischen Zuschlagstoffe, anschließende Zugabe von Wasser und Entschäumer und nochmalige intensive kurzzeitige Vermischung. Ein Teil der Putze wurde sofort nach der Herstellung aufgetragen, der Auftrag eines zweiten Teils erfolgte nach einer 24-stündigen Reifezeit. Alle hergestellten Putze waren vollkommen rißfrei. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Putze überraschenderweise vollkommen beständig gegenüber Wasser waren. Auch nach einwöchiger Wasserlagerung blieben die Putze hart und das Wasser vollkommen klar. Außer zur Herstellung von Kunststoffputzen eignet sich das Dispersionspulver gut zur Herstellung von Leimen und Klebstoffen, wie beispielsweise zur Verklebung von PVC-Möbelfolien auf Spanplatten. Gleichfalls war das Pulver geeignet als Bindemittel für Pigmente, beispielsweise für die Herstellung von Anstrichstoffen.

- b) Als Antibackmittel wurde ein Aluminiumsilikat mit einem SiO_2 -Gehalt von ca. 82 % und einem Al_2O_3 -Gehalt von ca. 12 % und einer mittleren Teilchengröße von ca. 0.5μ in einer Menge von 14 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, verwendet. Das Pulver ist sehr gut rieselfähig, die Lagerstabilität ist ausgezeichnet, nach 24-stündiger Lagerung bei 50°C und einer Belastung von 200 g/cm^2 ist das Pulver gut auflockerbar. Das Schüttgewicht beträgt 47 g/l, das Rüttelvolumen 82 %, das Stampfgewicht 58 g/l. Die innerhalb weniger Minuten zu erhaltende Redispersion mit Wasser hat eine Viskosität von 60 Ps (Epprecht-Rheometer C II), die minimale Filmbildungstemperatur beträgt ca. 0°C , die Teilchengröße der Latexpartikel ca. 0.8μ . Das Pulver läßt sich nach den angegebenen Rezepturen 1 bis 4 hervorragend zu rißfreien und wasserbeständigen Putzen verarbeiten.

./.

309840/1046

- 11 -

TabelleHerstellung von Kunststoffputzen

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulver | 127 g | 120 g | 180 g | 184 g |
| Natriumpolyphosphat-Lösung 10%ig in Wasser | 2 g | - | 2 g | 13 g |
| Entschäumer Nopco® 8034 | 2 g | 1 g | 2 g | 2 g |
| Titandioxid Rutil RN 56 | 10 g | 44 g | 65 g | 50 g |
| Calcit, Korngröße 10-30 μ | 490 g | - | - | - |
| natürliches Mg/Al-Silikat / Korngröße ca. 1 mm | 30 g | - | - | - |
| natürliches Mg/Al-Silikat / Korngröße 65 % 0.2-64 μ , 35% > 64 μ | 60 g | - | - | - |
| natürlicher Calcittyp, mittlere Korngröße 5 μ | 30 g | 13 g | 47 g | 65 g |
| natürlicher Calcittyp, mittlere Korngröße 13 - 15 μ | 88 g | - | 60 g | 33 g |
| " " " 40 μ | - | - | - | 160 g |
| " " " 130 μ | - | - | - | 275 g |
| Quarzsand, Korngröße 50 % < 0.315 mm, 40% < 0.2 mm, 8% < 0.1 mm | - | 450 g | 260 g | - |
| " " 100 % < 0.315 mm, 65% < 0.2 mm, 25% < 0.1 mm | - | - | 75 g | - |
| Quarzkies, Korngröße ca. 5 mm | - | 105 g | - | - |
| " " ca. 4 mm | - | 90 g | - | - |
| Quarzmehl, " 80 % < 40 μ | - | - | 37 g | - |
| Wasser | 140 g | 120 g | 140 g | 160 g |

Beispiel II1. Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion

Die Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion erfolgte wie in Beispiel I, 1. beschrieben, jedoch wird anstelle der dort verwendeten wäßrigen Polymerisationsflotte eine wäßrige Lösung aus 820 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 4 cP und einem Verseifungsgrad von ca. 88 Mol.-%, 15,3 g wasserfreiem Natriumacetat, 12,5 g Natriumdisulfit und 7700 g Wasser eingesetzt. Es wird weiter wie in Beispiel I, 1. gearbeitet. Nach Auspolymerisation und Abkühlen wird der Vinylacetat/Äthylen-Dispersion eine Lösung von 220 g eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20° C von ca. 4 cP und einem Verseifungsgrad von ca. 88 Mol.-% in 6400 g Wasser zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Es wird eine 40 proz. Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | |
|--|---------------|
| Äthylengehalt im Copolymeren: | ca. 14 Gew.-% |
| Restmonomerengehalt: | <0.5 % |
| Viskosität (Epprecht-Rheometer C III): | 8 Ps |
| Durchschnittliche Teilchengröße der Latexpartikel: | 0.8 μ |
| Minimale Filmbildungstemperatur: | ca. 0° C |
| Schmelzindex $J^{120^{\circ}C}$ (Dispersionsfilm): | 1.1 |
| | 21.6 |

2. Herstellung des Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulvers

Es wurde wie in Beispiel I, 2. gearbeitet, als Antibackmittel wurde ein Aluminiumsilikat mit einer Oberfläche nach BET von 110 m²/g, einer mittleren Teilchengröße von 0,035 μ , einem SiO₂-Gehalt von 78 % und einem Al₂O₃-Gehalt von 8 % in einer Menge von 12 %, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion verwendet.

./.

309840/1046

Es wurde ein gut rieselfähiges Dispersionspulver gewonnen, das mit Wasser unter Rühren innerhalb weniger Minuten zu einer 50 proz. Redisperison mit einer Viskosität von 40 Ps (Epprecht-Rheometer C II), einer durchschnittlichen Teilchengröße der Latexpartikel von 1μ und einer minimalen Filmbildungstemperatur von ca. 0°C redispergierbar ist. Die Lagerstabilität ist ausgezeichnet, nach 24-stündiger Lagerung bei 50°C und einer Belastung von 200 g/cm^2 ist das Pulver unverändert. Nach den angegebenen Rezepturen wurden Kunststoffputze hergestellt, die ohne Ausnahme rißfrei und beständig gegenüber Wasser waren.

Beispiel III

1. Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion

Die Herstellung der Dispersion erfolgt wie in Beispiel I, 1. beschrieben, jedoch wird anstelle der dort verwendeten wäßrigen Polymerisationsflotte eine wäßrige Lösung von 4 g Natriumlaurylsulfat, 650 g Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20°C von ca. 8 cP und einem Verseifungsgrad von ca. 88 Mol.-%, 15,3 g wasserfreiem Natriumacetat, 12,5 g Natriumdisulfit und 7600 g Wasser eingesetzt. Es wird weiter wie in Beispiel I, 1. beschrieben gearbeitet, jedoch wird die Polymerisation bei einem Äthylendruck von 15 Atmosphären durchgeführt. Die nach Verdünnen auf einen Festgehalt von 40 % gewonnene Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion weist folgende Eigenschaften auf:

| | |
|--|-------------------------|
| Äthylengehalt im Copolymeren: | ca. 11 Gew.-% |
| Restmonomerengehalt: | <0.5 % |
| Viskosität (Epprecht-Rheometer C III): | 3 Ps |
| Durchschnittliche Teilchengröße der Latexpartikel: | 0.7μ |
| Minimale Filmbildungstemperatur: | ca. 0°C |
| Schmelzindex $J_{21.6}^{120^{\circ}\text{C}}$ (Dispersionsfilm): | 0.8 |

2214410

2. Herstellung des Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulvers

Es wird wie in Beispiel I, 2 a) beschrieben gearbeitet. Das gewonnene Dispersionspulver ist gut redispergierbar, die Viskosität der 50 proz. Redispergion beträgt 110 Ps, die minimale Filmbildungstemperatur ca. 0° C, die Teilchengröße der Latexpartikel 0,9 μ . Nach den angegebenen Putzrezepturen sind mit diesem Dispersionspulver rißfreie und wasserbeständige Kunststoffputze herstellbar.

Beispiel IV**1. Herstellung einer Vinylacetat /Vinylchlorid/Äthylen-Terpolymerdispersion**

Es wurde wie in Beispiel I, 1. beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von Vinylacetat eine Mischung aus 9 Gew.-Teilen Vinylacetat und 1 Gew.-Teil Vinylchlorid eingesetzt und außerdem der Äthyldruck auf 30 Atmosphären erhöht. Die Dispersion hat nachstehend aufgeführte Eigenschaften:

| | |
|--|---------------|
| Äthylengehalt im Terpolymeren: | ca. 19 Gew.-% |
| Restmonomerengehalt: | <0.5 Gew.-% |
| Viskosität (Epprecht-Rheometer D III): | 78 Ps |
| Durchschnittliche Teilchengröße der Latexpartikel: | 0.8 μ |
| Minimale Filmbildungstemperatur: | ca. 0° C |

2. Herstellung und Eigenschaften des Terpolymerpulvers

Die Herstellung des Dispersionspulvers erfolgte nach der in Beispiel I, 2. angegebenen Verfahrensweise. Als Antibackmittel wurde eine synthetische Kieselsäure mit einem SiO₂-Gehalt von 93 %, einer Oberfläche nach BET von 230 m²/g und einer mittleren Teilchengröße von 0,018 μ in einer Menge von 6 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, verwendet. Das Pulver ist gut rieselfähig und lagerbeständig, mit Wasser läßt es sich leicht zu einer stabilen, sämigen 50 proz. Redispergion anrühren, und die unter Verwendung des Pulvers hergestellten Kunststoffputze zeigen keine Risse und sind beständig bei Wasserlagerung.

309840/1046

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen, gut re-dispergierbaren Dispersionspulvers, das im wesentlichen aus Vinylacetat-Äthylen-Copolymeren besteht, dadurch gekennzeichnet, daß eine durch Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Äthylendrucken von unter 100 Atmosphären, 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, ionischer Emulgatoren, 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, mindestens eines Polyvinylalkohols mit einem Verseifungsgrad von 80 bis 92 Mol.-% und einer Viskosität der 4prozentigen wäßrigen Lösung bei 20° C von 3 bis 35 cP, und eines radikalischen Initiators hergestellte Dispersion sprühgetrocknet wird, wobei gleichzeitig Aluminiumsilikat, Kieselsäure oder Calciumcarbonat mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 0,5 μ als Antibackmittel in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, im Sprühturm trocken zerstäubt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben Vinylacetat und Äthylen weitere olefinisch ungesättigte Monomere, z. B. Vinylester normaler oder verzweigter Carbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Acryl-, Methacryl-, Malein- oder Fumarsäureester von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Vinylchlorid, Isobutylen und höhere α -Olefine mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen mitverwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 90 % des Polyvinylalkohols in der wäßrigen Flotte vor Beginn der Polymerisation vorgelegt und 10 bis 50 % nach beendeter Polymerisation der Dispersion zugegeben werden.
4. Verwendung von Dispersionspulvern nach Anspruch 1 bis 3 als Bindemittel für Kunststoffputze.

309840/1046

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)